

## New alkali-free boroaluminosilicate glass, for thin film transistor matrix substrates or AMLCD manufacture for liquid crystal displays

**Patent number:** DE19840113  
**Publication date:** 2000-03-09  
**Inventor:** REESING FRIEDRICH (DE); BOETTGER MICHAEL (DE); SCHOETZ EBERHARD (DE)  
**Applicant:** EPT EGLASS PLATINIUM TECHNOLOG (DE)  
**Classification:**  
 - international: C03C3/091; C03C3/093; C03B17/06  
 - european:  
**Application number:** DE19981040113 19980903  
**Priority number(s):** DE19981040113 19980903

### Abstract of DE19840113

The alkali-free glass has the composition (by wt.): 57.5-60.5 % SiO<sub>2</sub>, 9-12 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12-16 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4-6 % CaO, 0-3 % MgO, 4-8.5 % BaO, 0-5 % SrO, 0-3 % ZrO<sub>2</sub>, 0-0.5 % As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0-0.5 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The glass has a thermal expansion coefficient (  $\alpha$  20-300) of  $3.75 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, a density of less than 2.55  $\cdot 10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup> and a strain point (14.5) of  $\geq 650$  deg C. For example, the glass may have the composition (by wt.): 60.3 % SiO<sub>2</sub>, 10.9 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12.6 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.0 % CaO, 1.5 % MgO, 7.6 % BaO, 0.3 % SrO, 2.4 % ZrO<sub>2</sub>, 0.4 % As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The glass may have a thermal expansion coefficient (  $\alpha$  20-300) of  $3.76 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, and a strain point (14.5) of 672 deg C. An Independent claim is included for a method for manufacturing thin glass substrates.

Komponente	Gehalt
SiO <sub>2</sub>	57,5 - 60,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9 - 12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 - 16
CaO	4 - 6
MgO	0 - 3
BaO	4 - 8,5
SrO	0 - 5
ZrO <sub>2</sub>	0 - 3
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,5
$\alpha$ 20...300	$10^{-6}$ /K 3,7
Dichte 10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup>	2,46
Strainpunkt (14,5) °C	$\geq 650$

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑩ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 40 113 A 1**

⑥ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 03 C 3/091**  
C 03 C 3/093  
C 03 B 17/06

②① Aktenzeichen: 198 40 113.2  
②② Anmeldetag: 3. 9. 1998  
④③ Offenlegungstag: 9. 3. 2000

**DE 198 40 113 A 1**

⑦① Anmelder:  
EPT Eglass Platinum Technology GmbH, 98693  
Ilmenau, DE

⑦② Erfinder:  
Reeßing, Friedrich, Dr.rer.nat., 98693 Ilmenau, DE;  
Schötz, Eberhard, Dipl.-Ing., 98693 Ilmenau, DE;  
Böttger, Michael, 21266 Jesteburg, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑥④ Alkalifreie Glaszusammensetzung und Verfahren zur Herstellung von Flachglas für LCD

⑥⑦ Es wird eine alkalifreie Glaszusammensetzung einschließlich Verfahren zur Herstellung von Substratglas nach dem Düsenpalt-Downdraw-Verfahren, geeignet zur Herstellung von LCD-Glas für die AMLCD-Herstellung/TFT-Technologie, beschrieben.  
Zusammensetzung des Glastyps nach EGLASS-Code WA37 in Masse-%:

4. geeignet für den TFT-Prozeß/AMLCD-Herstellung, wobei keine aufwendigen Schleif- oder Polierprozesse notwendig sind  
5. Koeffizient der thermischen Ausdehnung  $\alpha_{20-300} = (3,75 \pm 0,4) \times 10^{-6}/K$   
6. Dichte  $< 2,55 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$

Komponente	Gehalt
SiO <sub>2</sub>	57,5 - 60,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9 - 12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 - 16
CaO	4 - 6
MgO	0 - 3
BaO	4 - 8,5
SrO	0 - 5
ZrO <sub>2</sub>	0 - 3
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,5
$\alpha_{20-300} \quad 10^{-6}/K$	$3,75 \pm 0,4$
Dichte $10^3 \text{ kg/m}^3$	$< 2,55$
Strainpunkt (14,5) °C	$\geq 650$

besondere Eigenschaften der Glaszusammensetzung:  
1. alkalifrei, Gehalt an Alkalioxiden maximal 0,1 Masse-%  
2. hoher Strainpunkt von mindestens 650°C und Formbeständigkeit/Dimensionsstabilität beim TFT-Prozeß/AMLCD-Herstellung  
3. hohe chemische Stabilität gegenüber den im TFT-Prozeß verwendeten Chemikalien

**DE 198 40 113 A 1**

## Beschreibung

## Hintergrund der Erfindung

- Die Erfindung betrifft Erdalkali-Boroalumosilikatgläser, welche mit dem Düsenpalt-Downdraw-Verfahren formbar sind. Weiterhin müssen sie die erforderliche chemische Beständigkeit und Hochtemperaturstabilität besitzen, wie sie bei der Erzeugung der Dünnschicht-Transistor-Matrix (TFT) im AMLCD-Prozess notwendig ist. Die Erzeugung einer solchen Schicht erfordert ein Glas mit hohem Strainpunkt und entsprechender Beständigkeit gegenüber den beim TFT-Prozess verwendeten Chemikalien.
- Von der Formgebung ist insbesondere zu fordern, daß sie eine im wesentlichen "fertige" Glasoberfläche ergibt, die keine aufwendigen Schleif- oder Polierprozesse erfordert. Dazu ist bei diesem Düsenpalt-Downdraw-Verfahren eine Viskosität des Glases bei Liquidustemperatur von  $\geq 300.000$  dPas erforderlich, was eine ausreichend hohe Differenz zwischen Einsinkpunkt und Liquidustemperatur bedingt.
- Es sind Glaszusammensetzungen zur Herstellung von Flachglas für LCD mittels Overflow Fusion-Sheetglas-Verfahren beschrieben worden in US 5,508,237, US 5,489,558, US 5,374,595.
- In der Patentschrift US 3,338,696 wird das Overflow Downdraw-Sheetglas-Verfahren selbst beschrieben.
- Die in dieser Erfindung beschriebenen Glaszusammensetzungen sind mit der DHPS Type 310-Anlage der EGLASS PLATINUM TECHNOLOGY GmbH herstellbar.
- Bei dem im Rahmen dieser Erfindung erarbeiteten Verfahren zum Ziehen von LCD-Glas nach unten unter Verwendung des Direct Heated Platinum System (DHPS<sup>®</sup>) Type 310 wird das Problem der Kristallisationsneigung bei Einhaltung des Bereichs der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung beherrscht.
- Die aus dem Schmelzaggregat austretende Schmelze wird durch ein allseitig geschlossenes und direkt elektrisch beheiztes Platinrohr (Pt oder eine Legierung) dem ebenfalls allseitig geschlossenen Platin-Rohr-Verteiler zugeführt. Durch diese Maßnahme werden Verdampfungsverluste einzelner Glasbestandteile in diesem Bereich verhindert. Vor dem Platinverteiler wird zweckmäßigerweise eine Homogenisierungseinrichtung, die mit Blechen aus Pt oder Pt-Legierungen ausgekleidet ist, angeordnet. Dadurch wird gewährleistet, daß die Schmelze chemisch und thermisch homogen zur Ziehduüse gelangt. Dazu wird das System Platinrohr – Homogenisierungseinrichtung – Verteiler – Ziehduüse thermisch, strömungsmäßig und elektrisch so dimensioniert, daß die Glasmasse in der Ziehduüse gerade die für die Formgebung optimale Temperaturverteilung besitzt.
- Die direkt elektrisch beheizte Düse ist in den DE OS 33 29 843 und DE OS 35 07 852 beschrieben. Die Kristallisationsneigung von Spezialgläsern wird erfindungsgemäß dadurch vermieden, daß die Düse direkt elektrisch beheizt ist und das Glas auf sehr kurzem Wege mittels besonderer Kühlvorrichtungen in kurzer Zeit durch den kritischen Kristallisationsbereich geführt wird.
- Mit Hilfe einer richtig dimensionierten und geeignet betriebenen Ziehduüse können die Betriebsbedingungen so eingestellt werden, daß mit einem chemisch und thermisch homogenen Glas gemäß der Erfindung ein formstabiles Glasband mit hoher Gleichmäßigkeit der Dickenverteilung gezogen werden kann.
- Die Oberflächenqualität des so produzierten Glases ist hoch, da Kristallisationen vermieden werden.
- Während beim Overflow-Fusion-Prozess zur Herstellung von LCD-Substratgläsern durch besondere Strömungsführung des Glases um den Ziehkeil dafür gesorgt wird, daß die Oberfläche des gezogenen Glases zuletzt nicht in Kontakt mit Feuerfestmaterial war, wird dieses im Rahmen dieser Erfindung durch die Platinauskleidung ab Homogenisierungszelle bis zur Ziehduüse erreicht.
- In den Patentschriften DE 196 17 344 C1 und DE 196 03 698 C1 werden Glaszusammensetzungen, die für die Formgebung mit dem Floatverfahren entwickelt wurden, beschrieben. Sie besitzen die erforderliche thermische Ausdehnung von ca.  $3,7 \times 10^{-6}/K$  und enthalten gegenüber der vorliegenden Erfindung zusätzlich ZnO und SnO<sub>2</sub>.
- Da die Temperaturdifferenz zwischen Einsinkpunkt (10.000 dPas) und Liquidustemperatur in den dort angegebenen Beispielen mit Werten um ca. 50 K nicht sehr groß ist, muß davon ausgegangen werden, daß die Viskosität des Glases bei Liquidustemperatur erheblich unter der im Rahmen der vorliegenden Erfindung (300.000 dPas) liegt.
- Daher sind sie für die Formgebung mittels Düsenpalt-Downdraw Verfahren nicht geeignet, denn es wäre mit Kristallisationen und einer nicht vernachlässigbaren Kontraktion des Glasbandes zu rechnen.
- Weitere Varianten, welche gegenüber den genannten zwei Patentschriften noch zusätzliche Komponenten enthalten, beschreiben die Patentschriften DE 196 01 922 und US 5,326,730. Die zusätzlichen Glasbestandteile können z. B. TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO oder SnO<sub>2</sub> sein. Auf diese Bestandteile wird in der vorliegenden Erfindung verzichtet.
- In der Patentschrift EP 0 714 862 A1 wird ein alkalifreies LCD-Glas beschrieben, dessen Ausdehnungskoeffizient für viele Varianten bis unter  $4,0 \times 10^{-6}/K$  kommt. Es ist für den Floatprozeß vorgesehen.
- Der bevorzugte Bereich der Zusammensetzung des Glases der Erfindung ist:

(Angaben in Mol-%)

Komponente	Gehalt
SiO <sub>2</sub>	66–70
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6–9,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9–14
CaO	1–6
MgO	1–5
BaO	0
SrO	2–8
Summe (MgO, CaO, BaO, SrO)	9–16

Komponente	Gehalt
$\alpha_{20} \dots 300$	$< 4,0 \times 10^{-6}/K$
Dichte	$< 2,60 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
SP	$> 640^\circ\text{C}$

Für die bariumfreie Variante der Zusammensetzung wird eine Dichte kleiner als  $2,55 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  erreicht. Es gibt Beispiele für Zusammensetzungen mit noch kleinerem Ausdehnungskoeffizienten, aber dafür höherer Dichte.

Die Liquidustemperaturen der aufgeführten Beispiele liegen mit Werten zwischen  $1240^\circ\text{C}$  und  $1350^\circ\text{C}$  relativ hoch. Da die Temperaturdifferenz zum Einsinkpunkt ( $10.000 \text{ dPas}$ ) in den Beispielen mit Werten um ca.  $(20 \dots 60) \text{ K}$  nicht sehr groß ist, muß davon ausgegangen werden, daß die Viskosität des Glases bei Liquidustemperatur erheblich unter der im Rahmen der vorliegenden Erfindung ( $300.000 \text{ dPas}$ ) liegt. Damit sind Glaszusammensetzungen gemäß Patentschrift EP 0 714 862 A1 nicht geeignet, einerseits die Kontraktion des Glasbandes unterhalb der Ziehdiüse und andererseits Anfänge der Kristallisation wirksam zu unterdrücken. Dadurch wird die Fertigung größerer Blattbreiten mittels Düsen-spalt-Downdraw-Verfahren in hoher Qualität verhindert.

In der Patentschrift EP 0 559 389 A2 werden alkalifreie Zusammensetzungen für LCD-Glas und Verarbeitung nach der TFT-Technologie beschrieben, deren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{50} \dots 350$  in der Regel über  $4,0 \times 10^{-6}/K$  liegen. Sie sind damit kaum an die Anforderungen der modernen TFT-Technologie angepaßt. Dagegen ist die Differenz zwischen Liquidustemperatur und Einsinkpunkt ( $10.000 \text{ dPas}$ ) groß, so daß mit einer hohen Viskosität am Liquiduspunkt zu rechnen ist.

Die vorgesehenen kleinen Zusätze von  $\text{TiO}_2$  und/oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  werden nicht als vorteilhaft angesehen, da bereits Verunreinigungen von Phosphor bei der Wärmebehandlung im Verlaufe des TFT-Prozesses in die Transistoren eindringen und den Leckstrom erhöhen können.

In der Patentschrift EP 0 672 629 A2 werden Zusammensetzungen für Displaygläser im Bereich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_0 \dots 300$  von  $(3,1 \dots 5,7) \times 10^{-6}/K$  angegeben. Bei weiterer Unterteilung des Zusammensetzungsbereiches gibt es eine Untermenge von Zusammensetzungen, für die  $\alpha_0 \dots 300$  im Bereich von  $(3,1 \dots 4,4) \times 10^{-6}/K$  liegt.

Der Bereich  $\alpha_{20} \dots 300$  von  $(3,75 \pm 0,4) \times 10^{-6}/K$  wird nicht generell garantiert.

#### Zusammensetzung in Masse-%

Komponente	Gehalt	
$\text{SiO}_2$	49–67	30
$\text{B}_2\text{O}_3$	0–15	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6–14 in Verbindung mit 55–67% $\text{SiO}_2$	35
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16–23 in Verbindung mit 49–58% $\text{SiO}_2$	
Summe ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ )	$> 68\%$	40
$\text{CaO}$	0–18	
$\text{MgO}$	0–8	40
$\text{BaO}$	0–21	
$\text{SrO}$	0–15	40
Summe ( $\text{MgO}, \text{CaO}, \text{BaO}, \text{SrO}$ )	12–30	
SP	$> 640^\circ\text{C}$	
Masseverlust in HCl (5%, $95^\circ\text{C}$ , 24 h)	$< 20 \text{ mg/cm}^2$	

Die Dichtemeßwerte liegen im Bereich zwischen  $2,31$  und  $2,82 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  und sind damit u. a. aufgrund der z. T. hohen BaO-Gehalte meist höher als bei der vorliegenden Erfindung.

Angaben zum Liquiduspunkt und der Viskosität am Liquiduspunkt sind nicht gemacht, das Ziel einer hohen Viskosität am Liquiduspunkt von  $\geq 300.000 \text{ dPas}$ , das im Rahmen der vorliegenden Erfindung wichtig ist, wurde nicht angestrebt.

In der Patentschrift US 5,489,558 werden Zusammensetzungen für Displaygläser im Bereich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_0 \dots 300$  von  $(3,4 \dots 5,0) \times 10^{-6}/K$  angegeben.

#### Zusammensetzung in Masse-%

Komponente	Gehalt	
$\text{SiO}_2$	50–65	55
$\text{B}_2\text{O}_3$	0–8	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8–13 in Verbindung mit 55–65% $\text{SiO}_2$	60
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18–22 in Verbindung mit 50–55% $\text{SiO}_2$	
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$> 68$	60
$\text{CaO}$	0–18	
$\text{MgO}$	0–6	65
$\text{BaO}$	2–21	
Summe ( $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO}$ )	13–30	65
$\text{SrO}$	0–13	
$\text{ZnO}$	2–8	65
$\text{ZrO}_2$	0–2	
$\text{SnO}_2$	0–2	

Komponente  
SP  
Masseverlust in HCl (5%, 95°C, 24 h)  
 $a_{20 \dots 300}$

Gehalt  
> 650°C  
< 20 mg/cm<sup>2</sup>  
von  $(3,4 \dots 5,0) \times 10^{-6}/K$

5

Bei weiterer Unterteilung des Zusammensetzungsbereiches gibt es Untermengen von Zusammensetzungen, für die  $a_{20 \dots 300}$  im Bereich von  $(3,6 \dots 4,0) \times 10^{-6}/K$  bzw.  $(4,2 \dots 5,0) \times 10^{-6}/K$  liegt.

Die Glaszusammensetzungen wurden vorrangig für den Floatprozeß und das Verziehen von Mutterglas (Redraw) entwickelt. In diesem Zusammenhang spielt die Erzielung einer hohen Viskosität am Liquiduspunkt von  $\geq 300.000$  dPas keine Rolle, so daß diese Eigenschaft hier nicht garantiert ist.

10 In der Patentschrift US 5,770,535 (Schott 1997) werden Zusammensetzungen für alkalifreie Alumoborosilikatgläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $a_{20 \dots 300}$  von ca.  $3,7 \times 10^{-6}/K$ , einem Einsinkpunkt (10.000 dPas) von < 1220°C und einem Annealingpunkt über 700°C beschrieben. Sie wurden vorrangig für den Floatprozeß entwickelt, der durch reduzierende Bedingungen gekennzeichnet ist, während für die vorliegende Erfindung wegen der Pt-Auskleidungen nur oxidierende Bedingungen zulässig sind.

15

## Zusammensetzung in Masse-%

Komponente	Gehalt	Vorzugswerte	Beispiel
20 SiO <sub>2</sub>	52 - 62	55 - 60	59,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 - 14	5 - 12	5,0
25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 - 20	15 - 18	15,0
CaO	4 - 11	6 - 10	7,1
30 MgO	0 - 8	0 - 6	5,1
BaO	0 - 2	0 - 1	1,0
SrO	0 - 2		
35 ZnO	2 - 8	2 - 6	5,4
ZrO <sub>2</sub>	0 - 2	0 - 2	1,0
40 SnO <sub>2</sub>	0 - 2	0,5 - 2	1,0
$a_{20 \dots 300}$	$10^{-6}/K$		3,72
Tg	°C		706
45 AP	°C		719
LP	°C		916
50 EP	°C		1216
Dichte			2,597

Zusätzlich zur vorliegenden Erfindung sind ZnO und SnO<sub>2</sub> enthalten.

Die Erzielung einer hohen Viskosität am Liquiduspunkt von  $\geq 300.000$  dPas ist hier nicht garantiert.

55 In der Patentschrift US 5,374,595 werden Zusammensetzungen für alkalifreie Alumoborosilikatgläser mit hoher Viskosität am Liquiduspunkt, einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $a_{20 \dots 300}$  im Bereich  $(3,2 \dots 4,6) \times 10^{-6}/K$  und einem Strainpunkt von > 650°C angegeben.

Diese Zusammensetzungen unterscheiden sich von denen der vorliegenden Erfindung in einem durchschnittlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und zusätzlichen Bestandteilen wie Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welche in der vorliegenden Erfindung nicht verwendet werden.

60 In der Patentschrift US 5,508,237 werden Zusammensetzungen für Displaygläser im Bereich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $a_{20 \dots 300}$  von  $(3,1 \dots 5,7) \times 10^{-6}/K$  angegeben. Sie unterscheiden sich von denen der vorliegenden Erfindung durch einen größeren Bereich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und dadurch, daß sie kein Zirkonoxid als Bestandteil enthalten.

65 Daneben ist eine hohe Viskosität am Liquiduspunkt von  $\geq 300.000$  dPas nicht garantiert.

In der Patentschrift 09110460 JP A1 werden Zusammensetzungen für alkalifreie Alumoborosilikatgläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $a_{20 \dots 300}$  von  $(3,6 \dots 3,9) \times 10^{-6}/K$ , einem Einsinkpunkt (10.000 dPas) von < 1290°C und einer Entglasungstemperatur < 1290°C beschrieben. Als Läutermittel ist Fluorid bis 0,5% vorgesehen. We-

gen der relativen Nähe von Einsinkpunkt und Liquidustemperatur ist eine hohe Viskosität am Liquiduspunkt von  $\geq 300.000$  dPas hier nicht garantiert. Dieses Glas wurde für den Floatprozeß entwickelt.

Ähnliches gilt für die Patentschriften 09169538 JP A1 und 09169539 JP A1. Hier ist der Bereich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20 \dots 300}$  von  $(3,0 \dots 4,5) \times 10^{-6}/K$  bzw. unterhalb von  $4,0 \times 10^{-6}/K$ , wobei dann die Dichte unterhalb von  $2,60 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  liegt. Eine hohe Viskosität am Liquiduspunkt von  $\geq 300.000$  dPas ist nicht garantiert. 5

In der Patentschrift 09263421 JP A1 werden Zusammensetzungen für alkalifreie Displaygläser für den Floatprozeß mit einem Strainpunkt von  $\geq 640^\circ\text{C}$  angegeben. Eine hohe Viskosität am Liquiduspunkt von  $\geq 300.000$  dPas ist hier nicht garantiert.

In der Patentschrift 10045422 JP A1 werden Zusammensetzungen für alkalifreie Displaygläser für den Floatprozeß mit einem Strainpunkt von  $\geq 700^\circ\text{C}$  angegeben. Der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20 \dots 300}$  liegt unterhalb von  $4,0 \times 10^{-6}/K$ . Eine hohe Viskosität am Liquiduspunkt von  $\geq 300.000$  dPas ist nicht garantiert. 10

In der Patentschrift 10072237 JP A1 werden Zusammensetzungen für alkalifreie Displaygläser für den Floatprozeß mit einem Strainpunkt von  $\geq 640^\circ\text{C}$  angegeben. Der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20 \dots 300}$  liegt unterhalb von  $4,0 \times 10^{-6}/K$ , die Dichte unterhalb von  $2,60 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Eine hohe Viskosität am Liquiduspunkt von  $\geq 300.000$  dPas ist hier nicht garantiert. 15

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

#### Forderungen an die Glaszusammensetzung

1. maximaler Alkaligehalt 0,1 Masse-%
2. ausreichend chemisch beständig gegenüber den im Prozeß der Herstellung der TFT-Matrix (AMLCD-Prozeß) verwendeten Chemikalien und Temperaturen
3. der Ausdehnungsunterschied zwischen dem Glassubstrat und dem polykristallinen Silizium in der TFT-Matrix muß klein gehalten werden
4. das Glas muß in hoher Oberflächenqualität produzierbar sein, welche keine aufwendigen Schleif- und Polierprozesse erforderlich macht. Es muß frei von inneren und Oberflächendefekten wie Blasen, Einschlüssen, Fäden, Kratzern und Grübchen sein. 20

Diese letzte Forderung bedingt einen Flachglasprozeß, welcher im wesentlichen eine "fertige" Glasoberfläche ergibt, die kaum eine Nachbearbeitung verlangt. Damit ist das Düsenpalt-Downdraw Verfahren vorteilhaft anwendbar. 30

Dieses Verfahren erfordert ein Glas mit hoher Viskosität am Liquiduspunkt. Die minimale Liquidus-Viskosität von ca. 300.000 dPas ist für einen langfristig stabilen Überlauf-Abwärtsziehprozeß notwendig.

Um den Prozeßbedingungen des modernen hochproduktiven TFT-Prozesses widerstehen zu können muß das Glas einen Strainpunkt von ca.  $650^\circ\text{C}$  und eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber den verwendeten Reagenzien und Temperaturen haben. Es ist schwierig, den Strainpunkt derartiger alkalifreier Gläser zu steigern, ohne die Liquidustemperatur in unerwünschter Weise zu erhöhen. 35

Die Erhöhung der Prozeßfähigkeit des Glases für die moderne Erzeugung der TFT-Matrix (LCD) erfordert einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20 \dots 300}$  von  $(3,75 \pm 0,4) \times 10^{-6}/K$ .

Die Viskosität des Glases bei Liquidustemperatur soll mindestens 300.000 dPas betragen, damit einerseits Kristallisationseffekte weitestgehend vermieden und andererseits die Einengung der Blattbreite beim Ziehen gering bleibt. Diese Viskosität kann ermittelt werden, indem für die ermittelte Liquidustemperatur die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung angewendet wird. 40

Die erforderliche chemische Beständigkeit ist u. a. durch einen Massenverlust bei Behandlung mit Salzsäure (5%,  $95^\circ\text{C}$ , 24 h) von  $< 10 \text{ mg/cm}^2$  gekennzeichnet. 45

Die oben genannten Forderungen aus dem LCD-Substrat-Prozeß zur Erzeugung der TFT-Matrix werden vom erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereich erfüllt:

#### Glaszusammensetzung in Masse-%

Komponente	Gehalt	
$\text{SiO}_2$	57,5–60,5	
$\text{B}_2\text{O}_3$	9–12	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12–16	
$\text{CaO}$	4–6	55
$\text{MgO}$	0–3	
$\text{BaO}$	4–8,5	
$\text{SrO}$	0–5	
$\text{ZrO}_2$	0–3	
$\text{As}_2\text{O}_3$	0–0,5	60
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0–0,5	
$\alpha_{20 \dots 300} 10^{-6}/K$	$3,75 \pm 0,4$	
Dichte $10^3 \text{ kg/m}^3$	$< 2,55$	
Strainpunkt ( $14,5$ ) $^\circ\text{C}$	$\geq 650$	65

Die Gläser im Bereich der Erfindung können optional in geringen Mengen andere Bestandteile enthalten wie Läutermittel und andere Zusätze zur Beeinflussung der Schmelzeigenschaften u. a. Sie müssen so gering sein, daß die vorgege-

benen Grenzen nicht verlassen werden. Der vorgegebene Bereich der Zusammensetzung muß eingehalten werden.

Wenn der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zu hoch wird, dann wird die Schmelzbarkeit schlechter und die Entglasungsneigung kann ansteigen. Wenn der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zu niedrig liegt ist der Strainpunkt nicht hoch genug und die chemische Beständigkeit sinkt.

- 5 Wenn der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt zu hoch wird, dann wird die Säurebeständigkeit schlechter und der Strainpunkt zu niedrig. Wenn der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt zu niedrig wird, dann steigen der Ausdehnungskoeffizient und die Dichte.

Wenn der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zu hoch wird, dann wird die Schmelzbarkeit schlechter und die Liquidustemperatur steigt an. Wenn der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zu niedrig wird, dann ist der Strainpunkt nicht hoch genug.

- 10 Wenn der  $\text{CaO}$ -Gehalt zu hoch wird, dann steigt die Liquidustemperatur an und die Tendenz zur Phasentrennung kann größer werden.

Wenn der  $\text{MgO}$ -Gehalt zu hoch wird, dann ist die Säurebeständigkeit schlechter.

Wenn der  $\text{BaO}$ -Gehalt zu hoch wird, dann steigen Ausdehnungskoeffizient und Dichte.

Wenn der  $\text{SrO}$ -Gehalt zu hoch wird, dann steigt die Liquidustemperatur an.

- 15  $\text{MgO}$  in kleinen Gehalten beeinflusst die Liquidustemperatur des Glases günstig und reduziert den Ausdehnungskoeffizienten.

$\text{CaO}$  und  $\text{SrO}$  in der geeigneten Dosierung ergeben eine niedrigere Liquidustemperatur und/oder höhere Glasviskositäten am Liquiduspunkt.

$\text{BaO}$  verbessert die Schmelzbarkeit und führt zur Senkung der Liquidustemperatur und zur Erreichung einer angemessenen Viskosität am Liquiduspunkt.

- 20 Durch die Einführung der Komponente  $\text{ZrO}_2$  in geeigneter Menge im Rahmen der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung wird es möglich, die Differenz zwischen Einsinkpunkt und Liquidustemperatur zu vergrößern, so daß bei Liquidustemperatur eine Viskosität von mindestens 300.000 dPas erreicht wird.

Der Strainpunkt (SP) des Grundglases ist annähernd die maximale Temperatur, mit der das Substratglas bei den Herstellungsschritten ohne Schädigung an ihm selbst und ohne Schaden an der aufgebauten Schicht belastet werden kann.

- 25 Ein höherer Strainpunkt erlaubt produktivere Herstellungsverfahren für die TFT-Matrix, die dann bei höheren Temperaturen als vorher ablaufen können. Solange die maximalen Temperaturen im TFT-Prozeß unterhalb des SP bleiben, ist die Gefahr von Verwerfungen oder Schrumpfung des Substrats (viskoses Fließen) gering. Eine gewisse Toleranz gegenüber geringer Schrumpfung und/oder Deformation gibt es ohnehin, da moderne Verfahren zur Herstellung der aktiven TFT-Matrix Korrekturmöglichkeiten anwenden können, welche mechanische Abweichungen im ppm-Bereich unschädlich machen.

Der Unterschied in der thermischen Ausdehnung zwischen dem Glassubstrat und dem Silizium in der TFT-Matrix muß gemindert bzw. gering gehalten werden, wenn die Temperaturen des TFT-Prozesses steigen.

- 35 Alkalioxide dürfen nicht im Glas enthalten sein, da sie in die aufgetragenen Schichten eindringen können und den Leckstrom der Transistoren unakzeptabel erhöhen. Solange die durch Verunreinigungen der Rohstoffe eingetragenen Alkalimengen unter 0,1% bleiben ist der TFT-Prozeß beherrschbar.

Die Einhaltung einer Dichte des Substratglases von  $< 2,55 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  ermöglicht nicht nur geringfügig leichtere Displays sondern auch eine geringere Verformung des Glases unter dem eigenen Gewicht.

#### Patentansprüche

40

1. Alkalifreie Glaszusammensetzung und Verfahren zur Herstellung von dünnem Flachglas, geeignet für AMLCD bzw. den TFT-Prozeß zur Herstellung von Displays, gekennzeichnet durch folgenden Bereich der chemischen Zusammensetzung in Masse-% und folgende Glaseigenschaften:

45

50

55

60

65

Komponente	Gehalt	Beispiel	
SiO <sub>2</sub>	57,5 - 60,5	60.3	5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9 - 12	10.9	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 - 16	12.6	
CaO	4 - 6	4.0	10
MgO	0 - 3	1.5	
BaO	4 - 8,5	7.6	15
SrO	0 - 5	0.3	
ZrO <sub>2</sub>	0 - 3	2.4	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,5	0.4	20
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,5	0	
$\alpha_{20-300} \cdot 10^{-6} / K3,7$	$3,75 \pm 0,4$	3.76	25
Dichte $10^3 \text{ kg/m}^3$	2,46	< 2,55	
Strainpunkt (14,5) °C	$\geq 650$	672	
2. Alkalifreie Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Viskosität am liquiduspunkt von $\geq 300.000 \text{ dPas}$ , einen Strainpunkt $\geq 650^\circ\text{C}$ , eine geringe Entglasungsneigung und eine sehr gute chemische Beständigkeit, welche im Düsenpalt-Downdraw Prozeß (Slot-Downdraw) herstellbar ist.			30
3. Alkalifreies Flachglas gemäß Anspruch 1, welche unter Verwendung des Direct Heated Platinum Systems (DHPS) Type 310, gekennzeichnet durch eine Anordnung, bei der die aus dem Schmelzaggregat austretende Schmelze durch ein allseitig geschlossenes und direkt elektrisch beheiztes Platinrohr (Pt oder Legierungen) der Homogenisierungseinrichtung und danach dem allseitig geschlossenen Platin-Rohr-Verteiler zugeführt wird, von dem aus die Schmelze in der direkt elektrisch beheizten Platin-Schlitzdüse zu Dünn glas in hoher Qualität geformt und in einer Kühleinrichtung anschließend schnell abgekühlt wird, herstellbar ist.			35
4. Verfahren zur Herstellung von dünnem Substratglas gemäß Anspruch 3, bei dem diese Anlage zur Herstellung so dimensioniert ist und so betrieben werden kann, daß die Schmelze nach Verlassen des Schmelzaggregates ohne Verdampfungsverluste, chemisch und thermisch homogen in die Ziehldüse gelangt, dort die optimale Ziehtemperaturverteilung besitzt und direkt hinter der Ziehldüse in kurzer Zeit durch den Kristallisationsbereich geführt wird.			40
5. Alkalifreie Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, verwendbar als Substratglas zur Herstellung der TFT-Matrix für LCD.			
6. Alkalifreie Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der eine Verarbeitung mittels des Düsenpalt-Downdraw-Prozesses möglich ist, wobei aufgrund der speziellen Viskositäts-Temperatur-Kurve auf den Einsatz von Bortenkühlern oder ähnliches verzichtet werden kann.			45
7. Alkalifreie Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der die Differenz von Einsinkpunkt und Liquidustemperatur des Glases mindestens 120K beträgt, bei bestimmten Varianten der Zusammensetzung und Viskositäts-Temperaturkurve kann diese Differenz bis über 170K betragen.			50
8. Verfahren zur Herstellung von dünnem Substratglas gemäß Anspruch 3, bei dem diese Anlage zur Herstellung so dimensioniert und so betrieben werden kann, daß die Herstellung von Substratglas für LCD (TFT, AMLCD-Prozeß) mit Dicken von 1,1 mm, 0,7 mm und darunter in hoher Qualität entsprechend den Anforderungen des Herstellungsprozesses der LCD möglich ist.			55
			60
			65



- Leerseite -